

(6)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339502

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C08L 81/02

C08L 23/02

(21)Application number : 04-155344

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1992

(72)Inventor :  
NAKANO HIROSHI  
YAMAUCHI SHINICHI  
OMURA HARUO  
TANAKA TOMOHIKO

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition which gives a molding excellent in impact resistance, tensile elongation, and breaking strength by blending a crystalline olefin copolymer with a poly(phenylene sulfide) resin.

CONSTITUTION: 90-10 pts.wt. crystalline olefin copolymer obtained by copolymerizing ethylene or a 3-12C &alpha;-olefin with a 4-20C diene and having a diene unit content of 0.01-30mol% is blended with 10-90 pts.wt. poly(phenylene sulfide) resin to obtain the title composition. It is extremely good in compatibility between the two components and can give an engineering plastic having a balanced combination of impact resistance, tensile elongation, and breaking strength.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

1/5/2

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009752111

WPI Acc No: 1994-031962/199404

XRAM Acc No: C94-014758

Composite resin compsn useful as engineering plastics - comprises  
crystalline olefin copolymer and polyphenylene polysulphide resin

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5339502	A	19931221	JP 92155344	A	19920615	199404 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92155344 A 19920615

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5339502	A		10 C08L-081/02	

Abstract (Basic): JP 5339502 A

Resin compsn. comprises (A) 90-10 wt.% of crystalline olefin copolymer obtd. by copolymerising ethylene or 3-12C alpha-olefin and 4-20C diene cpd., where the unit based on the diene cpd. accounts for 0.01-30 mol.% of the copolymer, and (B) 10-90 wt.% of polyphenylene sulphide resin.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful as engineering plastics. It has good impact strength, tensile elongation and tensile strength, which are well balanced.

In an example, sixty pts. wt. of crystalline propylene copolymer having melt flow rate of 1.4g/10 min. at 230 deg.C, 149 deg.C of fusion temp. peak, 45% crystallisation degree and 2.7 mol.% of 7-methyl-1,6-octadiene content, which is prepd. by copolymerising propylene and 7-methyl-1,6-octadiene in n-heptane medium in the presence of triethyl aluminium, diphenylmethoxysilane and carried catalyst prepd. from MgCl<sub>2</sub>, Ti (O n-Au) <sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub>, and 40 pts. wt. of 'Topren T-4P' (RTM: polyphenylene sulphide resin) were melt mixed at 300 deg.C for 5 min., so that aimed resin compsn. was obtd.

Dwg.0/0

Title Terms: COMPOSITE; RESIN; COMPOSITION; USEFUL; ENGINEERING; PLASTICS;

COMPRISE; CRYSTAL; OLEFIN; COPOLYMER; POLYPHENYLENE; POLYSULPHIDE; RESIN

Derwent Class: A12; A17; A26; A88

International Patent Class (Main) : C08L-081/02

International Patent Class (Additional) : C08K-005/36; C08L-023/02

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339502

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	L R G	7167-4 J		
23/02	L C Q	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-155344	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 6 月15日	(72)発明者	中野 博 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	山内 伸一 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	大村 治夫 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 下記の成分 (A) および成分 (B) を含有する樹脂組成物。

成分 (A) : エチレンまたは炭素数が 3 ~ 1 2 の  $\alpha$ -オレフィンと、炭素数が 4 ~ 2 0 のジエン化合物とを共重合して得られる結晶性オレフィン共重合体 9 0 ~ 1 0 重量%。

成分 (B) : ポリフェニレンスルフィド樹脂 1 0 ~ 9 0 重量%

【効果】 本発明の樹脂組成物は、(A) エチレン性不飽和結合を有する結晶性オレフィン共重合体と (B) ポリフェニレンスルフィド樹脂との相溶性が極めて良好で、耐衝撃強度、引張伸度、破断強度に優れたエンジニアリングプラスチックを与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)および成分(B)を含有する樹脂組成物。

成分(A)：エチレンまたは炭素数3～12の $\alpha$ -オレフィンと、炭素数4～20のジエン化合物を共重合して得られる結晶性オレフィン共重合体であって、ジエン化合物に基づく単位濃度が0.01～30モル%占める共重合体 90～10重量%

成分(B)：ポリフェニレンスルフィド樹脂 10～90重量%。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分子中にエチレン性不飽和結合を有する結晶性オレフィン共重合体樹脂と、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPSと略記する）とからなる樹脂組成物に関する。このものは、成形性に優れ、耐衝撃性、剛性、耐薬品性が良好なエンジニアリングプラスチックを与える。

## 【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の結晶性オレフィン樹脂は廉価であり、かつ優れた機械的強度、耐薬品性、成形性を有するのでフィルム、容器等として広く用いられている。しかし、耐熱性、剛性が低いという欠点を有しており、このことがポリオレフィン樹脂のエンジニアリングプラスチック用途分野利用の大きな障害となっていた。

【0003】一方、ポリフェニレンスルフィド(PPS)は、優れた耐熱性、剛性、耐薬品性を有し、エンジニアリングプラスチックの一つとして知られているが、成形加工性が悪く、かつ、その成形体は耐衝撃強度が低いという欠点を有する。このためPPSの利用については、その範囲が大きく制限されている。かかる両者の長所を損なわずに、かつ両者の欠点を相補った成形材料を提供する目的で、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を含有する樹脂組成物が提案されている。

【0004】例えば、特開昭56-136847号公報には、ガラス繊維を含むポリフェニレンスルフィド

(a) 100重量部に、着色剤(b) 0.01～5重量部、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン等より選ばれたオレフィン樹脂(c) 0.1～25重量部よりなる着色性、耐熱性、成形性の改良された樹脂組成物が提案されている。

【0005】また、特開平2-67349号公報には、ポリ(4-メチル-1-ペンテン40～84重量%にポリフェニレンスルフィドを60～16重量%配合したポリ(4-メチル-1-ペンテン)の耐熱性を改良した樹脂組成物が開示されている。更に、特開昭60-120

753号公報には、ポリフェニレンスルフィドに、エチレン・プロピレングム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコンゴム、ポリ(ブチルアクリレート)ゴムより選ばれたゴム質衝撃改良剤を0.1～40重量%配合した樹脂組成物が開示されている。

【0006】更に、特開昭62-153343号公報にはポリフェニレンスルフィド70～97重量%に、プロピレン・グリシジルアクリレート共重合体30～3重量%を配合した耐衝撃性の改良されたPPS樹脂組成物が開示されている。特開昭60-120753号、特開昭56-136847号、特開平2-67349号公報に開示されるポリフェニレンスルフィドに、官能基を有しないポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム等のオレフィン樹脂を配合しても、両者は相溶性に乏しく、両者を押し出し機や成形機で混溶混合するだけでは剛性、引張強度、耐熱性の優れた樹脂組成物を得ることは困難であり、実用上満足のできる水準には到達していない。

【0007】また、ポリフェニレンスルフィドに、エポキシ基やカルボキシル基を導入したオレフィン樹脂を30重量%以下の割合で配合する特開昭56-136847号、特開昭62-153343号、特開昭59-152953号公報の技術においては、両者の相溶性は向上し、耐熱性、成形性に優れたエンジニアリングプラスチックを提供するものの、引張伸度、耐衝撃性のより向上が望まれる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリフェニレンスルフィドとオレフィン樹脂との相溶性が優れ、耐熱性、衝撃強度、引張伸度、引張破断強度の優れた成形品を与える熱可塑性樹脂の提供を目的とする。

## 【0009】

【課題を解決する具体的手段】本発明は、下記の成分(A)および成分(B)を含有する樹脂組成物を提供するものである。

成分(A)：エチレンまたは炭素数が3～12の $\alpha$ -オレフィンと、炭素数が4～20のジエン化合物とを共重合して得られる結晶性オレフィン共重合体であって、核共重合体に占めるジエン化合物に基づく単位濃度が0.01～30モル%である共重合体 90～10重量%

成分(B)：ポリフェニレンスルフィド樹脂 10～90重量%。

成分(A) 結晶性オレフィン共重合体

本発明の(A)成分の結晶性オレフィン共重合体は、エチレンまたは炭素数が3～12の $\alpha$ -オレフィンと炭素数4～20のジエン化合物との共重合体であって、ジエン化合物に基づく構成単位濃度が0.01～30モル%のものである。

【0010】この共重合体は、15モル%以下の他のス

チレン、アクリル酸アルキルエステル、ジビニルベンゼン等を共重成分として含んでいてもよい。この結晶性オレフィン共重合体は、エチレン性不飽和結合を有し、かつそれをゴムでなく樹脂と云うに十分な分子量、融点および結晶化度をもつべきである。分子量は数平均分子量で表わして3,000~500,000であり、融点は40℃以上、好ましくは80℃~400℃、さらに好ましくは120℃~330℃である。またX線回折法測定による室温における結晶化度が10%以上、好ましくは20%~90%、さらに好ましくは30%~80%である。

【0011】これらのエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンは一種でもよく、また、二種以上用いてもさしつかえない。特に、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン単独、またはプロピレンとエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンのうち少なくとも一種との併用が好ましい。二種以上の $\alpha$ -オレフィンを用いる場合は、該 $\alpha$ -オレフィンが結晶性オレフィン共重合体中にランダムに分布していてもよく、あるいはブロック的に分布していてもよい。

(ジエン化合物) 上記のような $\alpha$ -オレフィンと共重させるべきジエン化合物としては、炭素数が4~20の共役ジエン、鎖状または環状の非共役ジエンまたはこれ

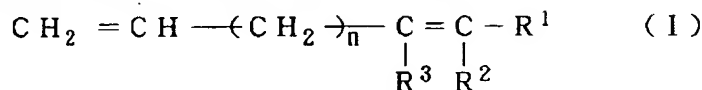
らの混合物がある。

【0012】共役ジエンとしては、具体的には、(1) 1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘプタジエン、3, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ヘキサジエン、5-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、4-エチル-1, 3-ヘキサジエン、7-メチル-3-メチレン-1, 6-オクタジエン(ミルセン)、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、4-フェニル-1, 3-ペンタジエン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンのような1, 3-ジエン類、あるいは、(2) ジビニルベンゼン、イソプロベニルスチレン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン1-フェニル-1-(4-ビニルフェニル)エチレンのようなジアルケニルベンゼン類がある。

20 【0013】また鎖状非共役ジエンとしては、下記の式(I)で表わされるものがあげられる。

【0014】

【化1】



(ここで、nは1~10の整数を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれHまたは炭素数8以下のアルキル基を示す。)

【0015】式(I)で表される鎖状非共役ジエンは、好ましくは、nが1~5で、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ がそれぞれ水素原子または炭素数1~4のアルキル基であって、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ の全てが水素原子でないものである。さらに、特に好ましいのは、nが1~3で、 $\text{R}^1$ が炭素数1~3のアルキル基、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ が水素原子または炭素数1~3のアルキル基であって、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ が同時に水素原子でないものである。

【0016】このような鎖状非共役ジエンの具体例としては、例えば、下記のものが好適である。

(1) 2-メチル-1, 4-ペンタジエン、4-メチリデン-1-ヘキセン、1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ヘプタジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘプタジエン、4-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエンなど鎖状1, 4-ジエン類、(2) 1, 5-ヘプタジエン、1, 5-オクタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状1, 5-ジエン類、

(3) 1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 6-ヘプタジエン、6-メチリデン-1-オクテン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-デカジエンなどの鎖状1, 6-ジエン類、(4) 1, 7-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、2-メチル-1, 7-オクタジエンなどの鎖状1, 7-ジエン類、(5) 8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエンなどの鎖状1, 8-ジエン類、

【0017】環状非共役ジエンとしては、(1) シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどのアルケニルノルボルネン類、(2) 5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンのようなアルキリデンノルボルネン類、(3) 6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、ノルボナジエン、4-ビニルシクロヘキセンのようなアルケニルシクロヘキセン類。

50 【0018】これらの中で、好ましくは鎖状非共役ジエ

ン類およびジアルケニルベンゼン類であり、特に好ましくは、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、イソプロペニルスチレンおよびジビニルベンゼンである。これらのジエンは、単独でもまた二種以上を併用してもよく、好適な例としては4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンの併用（重量比95:5~5:95）をあげることができる。

【0019】成分(A)の結晶性オレフィン共重合体は、これらのエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンおよびジエン類を、 $\alpha$ -オレフィン重合用チーグラ-ナツタ触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造と同様の方法および装置を用いて共重合させることによって製造することができる。これらのジエン化合物は結晶性オレフィン共重合体中にランダムに分布していてもよく、あるいはブロック的に分布していてもよい。

【0020】結晶性オレフィン共重合体中のジエン化合物に基づく単位濃度は0.01~30モル%、好ましくは0.05~20、特に好ましくは0.5~15モル%である。0.01モル%未満では、結晶性オレフィン共重合体中の不飽和基が少ないため、架橋助剤による相溶化効果を挙げるのが難しいという欠点がある。一方、30モル%超過では、結晶性オレフィン共重合体の製造に際し、共重合速度が遅く、スラリー重合の場合は溶媒可溶性の副性ポリマーが多くなって、重合系の粘度が高くなって生産性が悪いとともに、生成するエチレン性不飽和結合を有するオレフィン共重合体にベタつきが生じたり、樹脂状を保たなかったりするなどの欠点がある。

【0021】また、結晶性オレフィン共重合体の分子量は、上述の樹脂状を保つ限り特に制限はないが、例えば、 $\alpha$ -オレフィンが主としてプロピレンからなる場合は、JIS-K-6758に準拠して測定したメルトフローレート(MFR)が通常、0.001~500g/10分、好ましくは0.05~100g/10分に相当する分子量である。また、この結晶性オレフィン共重合体は、JIS-K-7203による曲げ弾性率が1,000~80,000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2,000~50,000kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは2,000~35,000kg/cm<sup>2</sup>のものである。又、結晶化度は10~90%である。

【0022】結晶性オレフィン共重合体の分子構造的見地からの好ましい型を例示すると次のとおりである。

(1) 一種または二種以上の $\alpha$ -オレフィンと一種または二種以上のジエン類とランダム共重合体。

(2) 一種または二種以上の $\alpha$ -オレフィン重合ブロックと、一種または二種以上の $\alpha$ -オレフィンと一種または二種以上のジエンとのランダム共重合ブロックとからなるブロック共重合体( $\alpha$ -オレフィン重合ブロックの $\alpha$ -オレフィンの種類と量比は、ランダム共重合ブロッ

クの $\alpha$ -オレフィンのそれらと同じであっても、異なっているてもよい)。

【0023】(3) 一種または二種以上の $\alpha$ -オレフィンと一種または二種以上のジエン化合物とのランダム共重合ブロック(ブロックa)と、 $\alpha$ -オレフィンとジエンとのランダム共重合ブロック(ブロックb)であって、このブロックbに含まれる $\alpha$ -オレフィンの種類、数、および量比、またジエンの種類、数、および量比のうち、少なくとも一つがブロックaと異なるブロックとからなるブロック共重合体。

【0024】ここで、「ブロック共重合体」とは、次のような共重合体を意味する。例えば、「モノマーAの単独重合ブロックおよびモノマーAとモノマーBとのランダム共重合ブロックとからなるブロック共重合体」とは、モノマーAの単独重合ブロックと、モノマーAとモノマーBとのランダム共重合ブロックとが化学的に結合してA...A-AABABAAAAAB...のような形になっているものが全組成を構成しているものの他に、このようなモノマーAの単独重合ブロックとモノマーAとモノマーBとのランダム共重合ブロックとが化学結合している共重合体を含み、かつ、モノマーAの単独重合体やモノマーAとモノマーBとのランダム共重合体等をも混合物として含んだものをも意味する。

【0025】同様に、「重合ブロックaと、重合ブロックbとからなるブロック共重合体」とは、重合ブロックaと重合ブロックbとが化学的に結合しているものが全組成を構成しているものの他に、重合ブロックaと重合ブロックbとが化学的に結合した共重合体を含み、かつ、重合ブロックaのみからなる重合体や重合ブロックbのみからなる重合体等をも混合物として含んだものをも意味し、チーグラ-ナツタ触媒を用いて合成させた、いわゆる「ブロック共重合体」と同じ意味である。

【0026】これらの結晶性オレフィン共重合体の具体的な好ましい例としては、(1) プロピレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンとのランダム共重合体、(2) プロピレンの単独重合ブロック、およびエチレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンとのランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、(3) エチレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンとのランダム共重合体、(4) プロピレンとエチレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンからなるランダム共重合体、(5) エチレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンとのランダム共重合体ブロック、およびプロピレンと4-メチル-1, 4-ヘキサジエンと5-メチル-1, 4-ヘキサジエンとのランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、(6) プロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合

体、(7) プロピレンの単独重合ブロックおよびエチレンとプロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、

(8) プロピレンの単独重合ブロックおよびプロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム重合ブロックからなるブロック共重合体、(9) エチレンとプロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合体、(10) エチレンとプロピレンとのランダム共重合ブロックおよびプロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(11) エチレンとプロピレンとのランダム共重合ブロックおよびエチレンとプロピレンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(12) 3-メチル-1-ブテンと7-メチル-1, 6-オクタジエンとのランダム共重合体、(13) プロピレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合体、(14) エチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合体、(15) プロピレンとエチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合体、(16) プロピレンの単独重合ブロックおよびエチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(17) プロピレンの単独重合ブロックおよびプロピレンとエチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(18) プロピレンとジビニルベンゼンのランダム共重合ブロックおよびエチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(19) プロピレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合ブロックおよびプロピレンとエチレンとジビニルベンゼンとのランダム共重合ブロックからなるブロック共重合体、(20) 3-メチル-1-ブテンとジビニルベンゼンとのランダム共重合体等が挙げることができる。

【0027】また、結晶性オレフィン共重合体は、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アミノ基あるいはアルコキシシリル基等の官能基を備えていてもよい。このものは、前記エチレン性不飽和結合を有する結晶性オレフィン共重合体に、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド、N-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 5-ジメチルフェニルメチル]アクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン等の二重結合と反応性官能基を同時に有する変性剤をグラフト反応させる方法(例えば特開昭57-98508号公報、特開昭63-128013号公報、特開平2-269109号公報、特開平2-269110号公報等)；前記結晶性オレフィン共重合体の二重結合を変性し、官能基を導入する方法(例えば特開昭61-85404号公報、特開昭61-85405号公報等)によ

り得られる。

成分(B) ポリフェニレンスルフィド樹脂

本発明で使用するPPSは、一般式(II)

【0028】

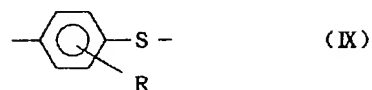
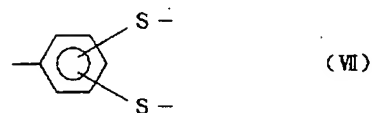
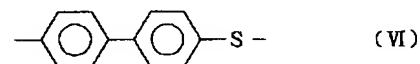
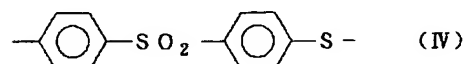
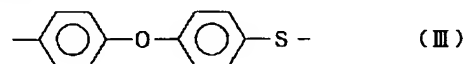
【化2】



【0029】で示される繰り返し単位を主構成要素として含有する結晶性樹脂である。本発明では、上記の繰り返し単位を主構成要素とするもの、すなわち上記繰り返し単位からなるもの、又は、これを主成分(好ましくは80モル%以上)として残りを下記の一般式(III)~(IX)で示される構成単位の一つまたは複数を20モル%以下の割合で有する共重合体を使用できる。

【0030】

【化3】



(式中、Rは炭素数1~8のアルキル基、フェニル基、またはアルコキシ基である。

【0031】PPSは、実質的に線状構造であるものが、成形物の物性などの観点から好ましい。この物性を実質的に低下させない範囲において、例えば重合時に有効量の架橋剤(例えばトリハロベンゼン)を用いて得た重合架橋物、あるいはポリマーを酸素の存在下等で加熱処理して架橋させた熱架橋物も使用可能である。

【0032】更に、グリシジルメタクリレート、グリシ



ジラクリレート、アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルフェニルメチル]アクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン等の二重結合と反応性官能基を同時に有する変性剤をPPSとグラフト反応してエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アルコール性水酸基、アミノ基、アルコキシシリル基等の官能基を導入した変性ポリフェニレンスルフィドも使用できる。

【0033】また、4,4'-ジチオジ(n-ブチル酸)、ジチオジ酢酸、ジチオジアニリン、ジチオジ安息香酸等のジスルフィド基と反応性官能基を同時に有する変性剤を溶融反応して、カルボキシル基、アミノ基等の官能基を導入した変性ポリフェニレンスルフィド、さらに、チオリンゴ酸、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、アミノチオフェノールメルカプト安息香酸等のメルカプト基と反応性官能基を同時に有する変性剤を溶融反応して、カルボキシル基、アミノ基等の官能基を導入した変性ポリフェニレンスルフィドも使用できる。また、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤を反応させた変性ポリフェニレンスルフィドも使用できる。

【0034】また、官能基含有モノマーを共重合させて製造されるアミノ基、水酸基、カルボキシル基等を含有する共重合ポリフェニレンスルフィドも使用される。さらに、4-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸、3-アミノ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-スルホ安息香酸、4-スルホフタル酸、4-ニトロナフタレン-1,8-ジカルボン酸無水物、4-ニトロフタル酸無水物、ニトロ安息香酸等のスルホン酸基またはニトロ基と反応性官能基を同時に有する変性剤を溶融反応して、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アミノ基等の官能基を導入した変性ポリフェニレンスルフィドも使用できる。

【0035】この(B)成分のポリフェニレンスルフィドは、300℃、剪断速度100sec<sup>-1</sup>での溶融粘度が100~1000、000ポイズ、好ましくは、500~5000ポイズ、さらに好ましくは500~20000ポイズの範囲のものが好ましい。溶融粘度が100ポイズ未満では、流動性が高すぎて成形が困難である。また、溶融粘度が1000、000ポイズを超えると逆に流動性が低すぎ、成形が困難となる。

【0036】PPSは、本発明の目的に反しない限り、任意の方法により製造することができるが、上記のような条件を満たす好ましいPPSは、例えば、特公昭45-3368号公報に開示されるような比較的分分子量の小

さい重合体の製造法、特公昭52-12240号公報に開示されるような線状の比較的分分子量の重合体の製造法又は低分子量重合体を酸素存在下で加熱して架橋体を得る方法に従って、あるいはこれらに必要な改変を加えて、製造することができる。

【0037】〔組成比〕本発明における成分(A)結晶性オレフィン共重合体と、成分(B)ポリフェニレンスルフィド樹脂の組成比は、いかなる値であっても良好に混和するが、機械的強度、成形性の調和の観点から、成分(A)と成分(B)の和に対し、成分(A)は10~90重量%、好ましくは20~80重量%の割合で用いられる。成分(A)が10重量%未満ではPPSに比べて成形性の改良効果が小さく、90重量%を超えるとオレフィン共重合体樹脂に比べて耐熱性、剛性の改良効果が小さい。

【0038】特に好ましくは、成形性、耐衝撃性、引張伸度の改良の面から、樹脂組成物中、結晶性オレフィン共重合体(A)は50~90重量%、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)は50~10重量%の割合で用いられる。また、成形品の耐熱性、引張強度の面からは、樹脂組成物中、(A)成分の結晶性オレフィン樹脂20~40重量%、(B)成分のポリフェニレンサルファイド樹脂80~60重量%の割合で使用する。

【0039】〔付加的成分〕本発明の樹脂組成物は、上記の成分(A)、成分(B)以外の他の成分を含んでもよい。例えば成分(A)の一部80重量%までをジエン化合物を含有しないポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレンに代えてもよい。また、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤を0.1~5重量%、難燃剤、可塑剤、流動性改良剤等を5~20重量%樹脂組成物中に含有させてもよい。更に、有機及び無機充填剤、例えばガラス繊維、マイカ、タルク、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等を5~50重量%、及び着色剤の分散剤を0.5~5重量%含有させることもできる。更に、耐衝撃強度向上剤の添加、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム若しくはその水素化物、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、更にそれらのα、β-不飽和カルボン酸無水物変性体又は不飽和グリシジルエステル若しくは不飽和グリシジルエーテルとの変性体、不飽和エポキシ化合物とエチレンからなる共重合体、あるいは不飽和エポキシ化合物、エチレン及びエチレン系不飽和化合物からなる共重合体等を5~30重量%含有させてもよい。これらの付加成分は、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0040】また、成分(A)と成分(B)の反応促進剤として、ラジカル発生剤、例えば2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、およびジクミル等を0.1~5重量%、架橋助剤、例えばN,N'-m-フェニレン

10

20

30

40

50

ビスマレイミド、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等を0.1~5重量%、エステル交換触媒、例えばテトラオクチルチタネート、テトラブチルチタネート、パラトンエンシルホン酸等を0.1~3重量%、塩基性物質、例えばピリジン、N, N'-ジメチルアミノピリジン等を0.1~3重量%使用することもできる。

【0041】〔組成物の混合方法〕本発明の熱可塑性樹脂組成物を得るための溶融混練の方法としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練方法が適用できる。例えば、粉状又は粒状の各成分を、必要であれば、付加的成分の項に記載の添加物等と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等で混練することができる。また混合の順序は、可能ないずれの順序によってもよい。

【0042】本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形加工法は特に限定されているものではなく熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押し出し成形等の成形法が適用できる。

#### 【0043】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、これにより本発明の範囲は特に限定されるものではない。

#### 結晶性オレフィン共重合体樹脂の製造例

〔担体付触媒の調製〕充分に窒素置換したフラスコ内に、脱水および脱酸素したn-ヘプタン100mlを導入し、次いでMgCl<sub>2</sub>を0.1モルおよびTi(O・nBu)<sub>4</sub>を0.20モル導入して、100℃にて2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロジェンポリシロキサン15ml導入して、3時間反応させた。反応終了後、生成した団体成分をn-ヘプタンで洗浄し、その一部分をとり出して組成分析をしたところ、Ti=15.2重量%、Mg=4.2重量%であった。

【0044】充分に窒素置換したフラスコ内に、脱水および脱酸素したn-ヘプタンを100ml導入し、上記で合成した成分をMg原子換算で0.03モル導入した。SiCl<sub>4</sub> 0.05モルを30℃で15分間で導入して、90℃で2時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、n-ヘプタン25mlにオルト-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COCl)<sub>2</sub> 0.004モルを混合して、50℃で導入し、次いでSiCl<sub>4</sub> 0.05モルを導入して90℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。Ti含有量は、2.05重量%であった。

#### 【0045】オレフィン共重合体(I)の製造

容量1リットルのオートクレープ内をプロピレンで置換した後、n-ヘプタン3.3リットルを仕込み、トリエチルアルミニウム1.0g、ジフェニルジメトキシシ

ラン0.44gおよび前述の方法で調製した担体付触媒0.7gをこの順で加えた。次いで、水素800Nmlを加えた後、プロピレンを圧入し、50℃、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gで攪拌した。この後、7-メチル-1,6-オクタジエン750mlを追加し、プロピレンを圧入しながら昇温し、65℃、5.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保持して、5時間重合を行った。その後、n-ブタノールで触媒を不活性化した後、触媒残渣を水で抽出し遠心分離により共重合体を回収し、乾燥した。

【0046】その結果、乾燥パウダー1940gを得た。嵩密度は0.50g/ccであった。また、無定形重合体は54gであった。この共重合体のMFR(230℃)は1.4g/10分、DSCによる融解ピークは149℃、結晶化度45%であった。また、H<sup>1</sup>-NMRによる分析により7-メチル-1,6-オクタジエンの含有量は2.7モル%であり、このジエンモノマーユニットの連鎖はなく、かつ1,2付加構造であった。

#### 【0047】オレフィン共重合体(II)の製造

容量1リットルのオートクレープをプロピレンで置換した後、n-ヘプタン500ml、ジビニルベンゼン30ml、ジエチルアルミニウムクロライド234mg、三塩化チタン(東洋ストウファー社製)100mgをこの順で加えた。次いで水素450mlを加えた後、プロピレンを圧入し、65℃、7kg/cm<sup>2</sup>Gに保持して、3時間重合を行った。その後n-ブタノールで触媒を不活性化した後、触媒残渣を水で抽出し濾別して共重合体を回収し、乾燥した。その結果、乾燥パウダー89.5gを得た。また無定形重合体は3.13gであった。この共重合体のMFR(230℃)は2.1g/10分、DSCによる融解ピークは160℃、結晶化度は49%であった。また紫外線吸収分光法によりジビニルベンゼン含量は0.20モル%であった。

#### 【0048】オレフィン共重合体(III)の製造

容量1リットルのオートクレープ内をプロピレンで置換した後、4-メチル-1,4-ヘキサジエンと5-メチル-1,4-ヘキサジエンの8:2(モル比)混合物400mlを仕込み、トリエチルアルミニウム0.15gおよびMgに担持したTi触媒4mgをこの順で加えた。次いで気相部の水素濃度を30vol%にした後エチレンを圧入しながら昇温し、65℃、8kg/cm<sup>2</sup>Gに保持して、5時間重合を行った。その後、n-ブタノールで触媒を不活性化した後、共重合体を回収し、乾燥した。その結果、乾燥パウダー106gを得た。

【0049】この共重合体のMFR(190℃)は2.9g/10分、DSCによる融解ピークは128℃、結晶化度60%であった。また、H<sup>1</sup>-NMRによる分析によりメチル-1,4-ヘキサジエンの含有量は4.3モル%であり、このジエンモノマーユニットの連鎖はなく、かつ1,2付加構造であった。

#### 【0050】変性オレフィン共重合体(I)の製造

オレフィン共重合体 (I) 100重量部、無水マレイン酸5重量部、1, 3-ビス (ト-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゾエート0. 5重量部の混合物を230℃で熔融混練し、ダイよりストランド状に押し出し、カッティングしてペレットとした。ペレットのMFRは4. 5g/10分であった。得られたペレット1gを熱キシレン20mlに溶解し大量の冷アセトンで再沈、濾別洗浄乾燥後、赤外分光法により無水マレイン酸含量測定を行った結果、無水マレイン酸に基づくグラフト含有率は2. 78重量%であった。

#### 【0051】変性オレフィン共重合体 (II) の製造

変性オレフィン共重合体 (I) の製造において、無水マレイン酸5重量部にかえてグリシジルメタクリレート5重量部を使用する以外は同様の反応を行った。ペレットのMFRは11. 3g/10分であった。得られたペレット1gを熱キシレン20mlに溶解し大量の冷アセトンで再沈、濾別洗浄乾燥後、赤外分光法による測定を行った結果、グリシジルメタクリレートに基づくグラフト含量は1. 25重量%であった。

#### 【0052】ポリプロピレン樹脂

三菱油化 (株) 製、ポリプロピレンホモ重合体 (商品名、三菱ポリプロTA8: 商品名) を用いた。

#### 【0053】ポリエチレン樹脂

三菱油化 (株) 製、高密度ポリエチレン (商品名、三菱ポリエチHY430) を用いた。

#### 【0054】変性ポリプロピレンの製造

10リットルのセパラブルフラスコ内に、ポリプロピレン (三菱油化 (株) 製TA8) 250gと無水マレイン酸50gおよびキシレン5リットルを加え、110℃に加熱攪拌し、溶解した。この溶液に、キシレン500mlにベンゾイルパーオキサイド33. 3gを溶解したものを2時間かけて滴下し、110℃で3時間反応を行った。得られた反応物を大量の冷アセトンにそそぎ析出させ、濾別洗浄、次いで乾燥させることにより、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを得た。このものの無水マレイン酸に基づくグラフト含有率は赤外分光法により0. 92重量%であり、ペレットのMFRは5. 6g/10分であった。

#### 【0055】エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM)

日本合成ゴム (株) 製エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (商品名: EP57P) を用いた。

#### 【0056】ポリフェニレンスルフィド樹脂

トープレ社製PPS 商品名: T-4P及びT-1を用いた。

#### 【0057】製造例

【変性PPS (I)】ポリフェニレンスルフィド (トープレ社T-1) 100重量部に、チオリンゴ酸3重量部を加えて均一に混合した後、二軸押出機で310℃の温度で熔融混練し、ダイよりストランド状に押し出し、カッ

ティングしてペレット化した。メルトフロー値の増加はほとんど認められなかった。GPCの測定結果、変性前後のPPSの分子量の低下はほとんど認められなかった。

【0058】得られたカルボキシル基含有PPSの0. 5gを1-クロロナフタレン20mlに220℃で溶解し、冷却後アセトン30mlを加え沈澱させ、得られたポリマーを濾別、乾燥した後に、プレスシートを作成し、FT-IRの測定を行った。その結果、1730cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基のケトンに帰属される吸収が観測された。

【0059】【変性PPS (II)】変性剤として、チオリンゴ酸の代わりにN-〔4-(2, 3-エポキシプロキシ)-3, 5-ジメチルフェニルメチル〕アクリルアミド (鐘淵化学工業 (株) 製、商品名カネカAXE) を用いた以外は、製造例1と同様に実施した。得られたエポキシ基含有PPSは、FT-IRにおいて、1685cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基のケトンに帰属される吸収が認められた。

【0060】【変性PPS (III)】2リットル容量のオートクレーブ内にNa<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>O 240部、N-メチル-2-ピロリドン280部を入れ窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら200℃迄昇温し、220部の水を主体とする留分を留出した。その後、150℃まで冷却し、P-ジクロロベンゼン130. 5部、3, 5-ジクロロアニリン16. 2部およびN-メチル-2-ピロリドン207部を添加し、窒素ガス雰囲気下で系を封入し、昇温して230℃にて3時間重合を行った。

【0061】重合終了後、室温まで冷却したスラリーを大量の水中に投入しポリマーを析出させ、濾別、純水による洗浄を行った後、一晚加熱減圧乾燥を行うことによりポリマーを単離した。得られた共重合体の赤外線吸収スペクトル分析を行い、ポリフェニレンエーテルと3, 5-ジクロロアニリンから前もって作成しておいた検量線を用いて共重合したアミノ基の量を算出したところ、4. 9mol%であった。

#### 【0062】架橋助剤

BMI: N, N'-m-フェニレンビスマレイミド  
測定および評価法

以下に示す実施例および比較例中の各物性値と諸性質は、下記の条件により測定および評価を行った。

【0063】(1) 耐衝撃強度: カスタム・サイエンティフィック (Custom Scientific) 社製CS-183MMXミニマックス射出成形機を用いて温度300℃で、長さ31. 5mm、幅6. 2mm、厚さ3. 2mmの試験片を射出成形し、カスタム・サイエンティフィック社製ミニマックスアイゾット衝撃試験機CS-138TI型を用いて、23℃におけるノッチ無しアイゾット衝撃強度を測定した。

【0064】(2) 引張試験: 上記射出成形機を用いて

表1に示す割合で配合した樹脂組成物を東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて300℃、180rpmの条件下5分間混練を行った後、粉碎して粒状とし、これを成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 5

【表 1】

一、表

	実施例	比較例	実 施 例					比較例	実施例	比較例	比 較 例	
			2	3	4	5	7				4	5
配 合 組 成 (重量%)	結晶性ポリイソ共重合体 (I)	—	60	—	30	59.7	—	—	—	—	—	—
	" (II)	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	" (III)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
	ポリブタジレン	—	—	—	—	30	—	60	—	—	—	—
	ポリエチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
	EPDM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物 性	ポリブタジレン/ポリブタジレン-4P	20	40	40	40	40	39.3	40	80	80	80	80
	BMI	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
	アイソソット衝撃強度 ノッチ無 kgcm/cm <sup>2</sup>	27.6	12.3	11.3	7.9	8.4	18.3	3.9	7.3	6.4	46.7	30.6
	引 張 伸 度 (%)	567	51	21	9	23	86	9	32	22	35	39
	破 断 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	239	178	268	237	269	220	197	428	309	294	302

示す。  
【0067】  
【表2】

表 2

		実 施 例					比 較 例	
		8	9	10	11	12	6	7
配 合 組 成  (重 量 %)	結晶性オレフィン共重合体 (I)	30	—	—	—	—	—	—
	変性結晶性オレフィン 共重合体 (I)	—	30	30	30	—	—	—
	“ (II)	—	—	—	—	30	—	—
	ポリプロピレン	—	—	—	—	—	30	—
	変性ポリプロピレン	—	—	—	—	—	—	30
	ポリフェニレンスルフィド T-1	70	70	—	60	—	70	70
	変性ポリフェニレンスルフィド (I)	—	—	70	—	—	—	—
	“ (II)	—	—	—	—	70	—	—
物  性	アイゾット衝撃強度 (ノッチ無) (kgcm/cm <sup>2</sup> )	7.5	9.9	35.5	14.4	21.6	5.8	6.9
	引 張 伸 度 (%)	19	15	58	18	20	12	10
	破 断 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	401	373	428	495	525	232	213

【0068】

【発明の効果】

(A) エチレン性不飽和結合を有する結晶性オレフィン 30  
共重合体 (例えばプロピレンと7-メチル-1, 6-オ

クタジエンとの共重合体) と、(B) ポリフェニレンス  
ルフィドを含有する樹脂組成物は、耐衝撃性、引張伸  
度、引張強度のバランスのとれたエンジニアリングプラ  
スチックを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 智彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株  
式会社四日市総合研究所内